

⑫ 公開特許公報(A) 平1-261225

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)10月18日

C 01 F 11/18

C-6939-4G

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 アラゴナイト結晶形炭酸カルシウムの製造方法

⑯ 特 願 昭63-89705

⑰ 出 願 昭63(1988)4月12日

⑱ 発 明 者 柴 田 洋 志 兵庫県明石市魚住町西岡1692番地

⑲ 発 明 者 藤 原 敏 男 兵庫県姫路市大塩町292-4番地

⑳ 出 願 人 丸尾カルシウム株式会社 兵庫県明石市魚住町西岡1455番地

㉑ 代 理 人 弁理士 伊 丹 健 次

明 細 書

1. 発明の名称

アラゴナイト結晶形炭酸カルシウムの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 石灰石を焼成して生成させたCaOを、水温が70℃以下の場合、CaOに対するモル比で1.5倍以下のH₂Oで消化し、水温が70℃を超える場合は任意の量のH₂Oで消化して生成させたCa(OH)₂の水スラリーを濃度5～40wt%、温度を5～65℃に調整し、攪拌しながらCO₂ガス(100%CO₂として)を4ℓ/min/kg・Ca(OH)₂以下の量で炭酸化させることにより、アラゴナイト結晶形炭酸カルシウムを生成させることを特徴とするアラゴナイト結晶形炭酸カルシウムの製造方法。

2. 生成させたCa(OH)₂のミラー指数で示される結晶面(0, 0, 1)に対するX線回折強度化(1/I₀)が7.5以下である請求項1記載の製造方法。

3. CO₂ガス(100%CO₂として)が2ℓ/min/kg・Ca(OH)₂以下の量である請求項1又は2記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、アラゴナイト結晶形炭酸カルシウム(以下、アラゴナイトと略す)の製造方法に関するものである。

炭酸カルシウムは古くからゴム、プラスチック、塗料、シーリング材、製紙等の分野で工業用原材料として広く使用され、それぞれ優れた機能を発揮している。例えばゴム分野では補強性、塗料分野ではグレ止め効果、プラスチックでは加工作業性の向上等の目的で使用されている。これらの炭酸カルシウムは、結晶形から分類すれば殆ど全てカルサイト結晶形炭酸カルシウム(以下、カルサイトと略す)である。アラゴナイトは製紙の分野で一部使用されており、例えばコーティングカラーの顔料、薄紙のてん料等である。アラゴナイトはカルサイトに比べて各分野で優れた物性を発揮

し、又、今後一層その用途開発が期待されている。従って、アラゴナイトの効率的な工業的生産方法の確立が待望されているのが現状である。

(従来技術と問題点)

アラゴナイトはカルサイトに比べて粒子の分散性が優れている。又、カルサイトにはない柱状というCrystal habitは、カルサイトでは期待できない色々の特性を発揮する。従って、従来から工業的にアラゴナイトをより効率的に生産することが試みられて来た。例えば、 Ca(OH)_2 スラリーと CO_2 ガスとの気液反応に関する技術としては、炭酸化工程で CO_2 ガス量を各段階で調整して行う方法(特公昭55-51852)、 Ca(OH)_2 スラリーにあらかじめ結晶核形成剤を加える方法(特開昭59-223225)、炭酸化的各段階で加温する方法(特開昭63-30316)等がある。

しかし乍ら、これらの方法は品質及び製造設備の点で多くの問題点を含んでいる。まず品質面では、これらの方法は各生成条件を非常に微細に規定しないと、高純度なアラゴナイトは得られない。

H_2O で、好ましくは9倍以下の H_2O で消化して生成させたものである。水温が 70°C 以上の場合はこのような制限はなく、任意の量でよい。 Ca(OH)_2 の水スラリー濃度は $5 \sim 40 \text{ wt\%}$ 、好ましくは $8 \sim 20 \text{ wt\%}$ 程度が良い。温度は $5 \sim 65^\circ\text{C}$ 、好ましくは $15 \sim 45^\circ\text{C}$ 程度が良い。 CO_2 のガス量(CO_2 ガス100%純度として)は、 $4 \text{ l/min/kg} \cdot \text{Ca(OH)}_2$ 以下とする必要があり、より好ましくは $2 \text{ l/min/kg} \cdot \text{Ca(OH)}_2$ 以下である。 CO_2 のガス濃度は、好ましくは $10 \sim 40 \%$ 、より好ましくは $20 \sim 35 \%$ 程度が良い。

Ca(OH)_2 はその製造方法によって CO_2 との反応性が異なる。例えば、石灰石を高温で短時間のうちに焼成して CaO と CO_2 に分解し、この CaO に過剰の水を加えて生成させた Ca(OH)_2 は CO_2 との反応性が乏しい。一方、出来るだけ低温で、長時間かけて石灰石を分解した CaO に少量の水で消化して生成させた Ca(OH)_2 は CO_2 との反応性が良い。アラゴナイトの生成に関しては、前者より後者を使用した方がはるかに生成しやすい。

従って製造設備も大変繁雑となり、高価なものとなる。その結果として、製造コストの高騰が免れない。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは上記実情に鑑み鋭意研究の結果、前述のような従来技術が直面する問題点を一挙に解決することに成功し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、石灰石を焼成して生成させた CaO を、水温が 70°C 以下の場合には、 CaO に対するモル比で1.5倍以下の H_2O で消化し、水温が 70°C を越える場合は、任意の量の H_2O で消化して生成させた Ca(OH)_2 の水スラリーを濃度 $5 \sim 40 \text{ wt\%}$ 、温度を $5 \sim 65^\circ\text{C}$ に調整し、攪拌しながら CO_2 ガス(100% CO_2 として)を $4 \text{ l/min/kg} \cdot \text{Ca(OH)}_2$ 以下の量で炭酸化させることにより、アラゴナイト結晶形炭酸カルシウムを生成させることを特徴とするアラゴナイト結晶形炭酸カルシウムの製造方法を内容とするものである。

本発明で使用する Ca(OH)_2 は、水温が 70°C 以下の場合には、 CaO に対するモル比で1.5倍以下の

本発明者らにかかる観点からアラゴナイトを生成する Ca(OH)_2 について研究を進めた。石灰石の焼成温度の違いによって生成する CaO の結晶粒子の大きさは異なる。これらを同一条件で消化した場合、生成する Ca(OH)_2 の結晶粒子の大きさは、 CaO の結晶粒子が小さい程小さい結晶粒子が生成する。即ち、 Ca(OH)_2 の結晶粒子が小さい程、アラゴナイトが生成しやすい。このような結晶粒子の小さい Ca(OH)_2 を生成させるためには、出来るだけ高温状態で消化させるのがよい。 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ は強い発熱反応であるため、消化時の水の量が少ない方が反応系内の温度は高くなる。従って出来るだけ少量の水で消化する方が結晶粒子が小さい。即ち、アラゴナイトが生成しやすい Ca(OH)_2 が得られる。具体的には、水温が 70°C 以下の場合には、モル比で $\text{CaO} / \text{H}_2\text{O} = 1 / 1.5$ 、好ましくは $1 / 9$ よりも H_2O の量を減らせば良い。水温が 70°C 以上の場合には、 H_2O の量は任意の量で結晶粒子が小さい Ca(OH)_2 を生成するが、上述の説明より、この場合でも H_2O の量が出来るだけ

少ない方が好ましいことは言うまでもない。石灰石を出来るだけ低温で長時間かけて分解させたCaOは、消化時のCaOに対する水の比率が比較的多くても、アラゴナイトを生成するCa(OH)₂を与える。逆に高温で短時間で分解させたCaOは、消化時のCaOに対する水の比率を少なくしないとアラゴナイトを生成するCa(OH)₂を与えない。勿論これらの比率は上述の範囲内での加減である。このことはアラゴナイトが出来るCa(OH)₂を作るためには、石灰石の焼成条件とCaOの消化条件の2点が大きく関係し、その中でもCaOの消化条件の方がはるかに大きく影響するが、石灰石の焼成条件も十分考慮しなければならないと言うことである。

一方、これらのCa(OH)₂の結晶状態をX線回折で観察すると、Ca(OH)₂はミラー指数で表される結晶面が6点検出される。即ち、(0, 0, 1)、(1, 0, 0)、(1, 0, 1)、(1, 0, 2)、(1, 1, 0)、(1, 1, 1)である。これらの結晶面の中でX線回折強度比1/1。が消化状態の相異(結果として活性度の相異)によっ

場合は分散を入れて45~65%程度の濃度が好ましい。また、アラゴナイトスラリーを脱水、乾燥して粉体として製品化しても良い。

(作用・効果)

本発明のアラゴナイトは、従来カルサイトが使用されていた分野の中でも特に製紙、プラスチックの分野でその特性を顕著に発揮する。製紙分野では、カルサイトに比べアラゴナイトは分散性が優れているため、紙の填料として又コーティングカラーの顔料として使用した場合、優れた隠ぺい性を発揮する。従って、従来隠ぺい性付与のために使用されていたTiO₂が大幅に節減できる。また、コーティングカラーの顔料としてカオリン等と併用使用した場合、従来からこの分野に使用されている立方体形状のカルサイトに比べて、優れた印刷適性を示す。特に印刷光沢、ピッキングが良い。更に、白紙光沢もカルサイトより優れている。コーティングカラーに使用した場合のこれらの優れた物性は、アラゴナイトのCrystal habitである柱状又は針状という方向性をもった粒子形状に起

て異なるのは(0, 0, 1)面である。具体的にはアラゴナイトを生成するCa(OH)₂はアラゴナイトを生成しないCa(OH)₂に比べて(0, 0, 1)面の強度比が小さく、その値(1/1。)は75以下である。下限は特に限定されないが、50程度が好ましい。しかし乍ら、このようなX線回折強度比を有するCa(OH)₂を使用すれば必ずアラゴナイトを高純度で生成する訳ではなく、上述のような反応条件下で炭酸化を行う必要がある。特にCO₂のガス量は厳守しなければアラゴナイトを高純度で生成させることはできない。

こうしてできたアラゴナイトは長径0.5~10.0μm、短径0.02~1.0μm、アスペクト比5以上の柱状もしくは針状形状をしている。粒子の大小の調整については、Ca(OH)₂水スラリーの温度が低い程粒子は小さくなり、Ca(OH)₂水スラリーの温度が高い程粒子が大きくなる。

上記の如くして得られるアラゴナイトは各使用用途に応じてスラリーでも、ペーストでも製品となる。スラリーの場合は3~35%、ペーストの

因する。

(実施例)

以下、本発明を実施例及び比較例を挙げて更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。

実施例1

石灰石を900℃で24時間焼成してCaOとCO₂に分解させた。このCaOに水温20℃のH₂OをCaOに対するモル比で6倍量加え(wt%でCaO/H₂O=1/2)Ca(OH)₂を生成させ、1時間以上放置させた後、更にH₂Oを加えて濃度が130g/lとなるようなCa(OH)₂水スラリーに調整した。その後、温度を35℃に調整したCa(OH)₂水スラリー30lにCO₂濃度30%である空気とCO₂混合ガスを6l/min/kg・Ca(OH)₂の割合で吹き込んでCa(OH)₂を炭酸化した。こうして出来た炭酸カルシウムをX線でアラゴナイト含有量を、また、電子顕微鏡で粒子形状を観察した。結果を第1表に示す。尚、用いたCa(OH)₂のX線回折強度比(1/1。)は65.6であった。

実施例 2

実施例 1 において、石灰石の焼成温度を 1400℃ で 5 時間とした以外は全て実施例 1 と同様に操作した。尚、用いた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の X 線回折強度比 (I/I₀) は 67.1 であった。

実施例 3

実施例 1 において、消化時の水温を 100℃ で、消化時の H_2O の量を CaO に対するモル比で 2.2 倍量 (wt% で $\text{CaO} / \text{H}_2\text{O} \approx 1/7$) とした以外は全て実施例 1 と同様に操作した。用いた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の X 線回折強度比 (I/I₀) は 66.7 であった。

比較例 1

実施例 1 において、消化時の水の量を CaO に対するモル比で 1.7 倍量 (wt% で $\text{CaO} / \text{H}_2\text{O} \approx 1/5.5$) とした以外は全て実施例 1 と同様に操作した。尚、用いた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の X 線回折強度比 (I/I₀) は 79.9 であった。

比較例 2

実施例 1 において、炭酸化時の混合ガス量を 20ℓ/min/kg・ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とした以外は全て実施

例 1 と同様に操作した。尚、用いた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の X 線回折強度比 (I/I₀) は 78.6 であった。

比較例 3

実施例 1 において、消化時の水温を 60℃ で、消化時の H_2O の量を CaO に対するモル比で 2.5 倍量 (wt% で $\text{CaO} / \text{H}_2\text{O} \approx 1/8$) とした以外は全て実施例 1 と同様に操作した。尚、用いた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の X 線回折強度比 (I/I₀) は 80.5 であった。

第 1 表

	アラゴナイト含有率	粒子形 (電顕視野)
実施例 1	87%	針柱状 長径 1.5 ~ 3.0 μm 短径 0.3 ~ 0.6 μm
実施例 2	74%	針柱状 長径 1.5 ~ 3.0 μm 短径 0.2 ~ 0.6 μm
実施例 3	79%	針柱状 長径 1.5 ~ 3.0 μm 短径 0.2 ~ 0.6 μm
比較例 1	0%	紡錘形 長径 0.8 ~ 1.0 μm 短径 0.4 ~ 0.6 μm
比較例 2	1%	紡錘形 長径 0.8 ~ 1.0 μm 短径 0.4 ~ 0.6 μm 一部分だけ、長径 2.0 μm 程度の針柱状粒子が混在
比較例 3	0%	紡錘形 長径 0.8 ~ 1.0 μm 短径 0.4 ~ 0.6 μm

上記の結果からわかるように、本発明の実施例 1 ~ 3 は高純度アラゴナイトを生成するが、比較例 1 ~ 3 は全くアラゴナイトを生成しないか、生成しても含有率が極めて低い。

応用例 1

実施例 1 及び 2 で生成させたアラゴナイトを紙の填料として使用し、第 2 表に示した配合で抄紙試験を実施した。尚、比較のために、従来の紡錘形カルサイトをを用いた同様の試験を実施した。その結果を第 3 表に示す。

第 2 表

配 合

(a) パルプ (L/N = 7/3)	100 部 (重量部)
(b) CaCO_3	60 部
(c) 水	パルプ濃度 2.5 %
(d) カチオンデンプン	1 部
(e) 硫酸バンド	0.5 部
(f) サイズ剤 (ハーサイズ AK-188)	0.2 部
(g) 定着剤 (カイメン 557H)	0.05 部
(h) 歩留向上剤 (NR-111H)	0.02 部

※ 1

$$\text{紙の散乱係数 } S W = \frac{1 - R_0 \cdot R_\infty}{1 - R_0 / R_\infty} \cdot \frac{1}{1 / R_\infty - R_0}$$

R₀: 黑板反射率R_∞: 完全に不透明な紙束の反射率

W:坪量

※¹

$$\text{填料の比散乱係数 } S_p = \frac{S_m - (1 - y) S_f}{y}$$

S_f:未充填紙の比散乱係数S_m:充填紙の比散乱係数

y:充填量

第 3 表

	実施例 1 の試料	実施例 2 の試料	従来の紡 錘形カサイト
米坪 (g/m ²)	58.0	56.8	56.2
灰分 (%)	16.1	15.6	13.1
歩留 (%)	76.3	75.0	63.2
裂断長 (km)	1.85	1.81	1.96
比破裂 (kgf/cm ²)	1.21	1.16	1.31
白色度	92.7	92.3	87.2
不透明度	92.3	91.1	85.3
※ ¹ 紙 S 値 (SW)	1211	1192	740
※ ² 顔料 S 値 (Sp)	3651	3305	2154

以上の結果より、本発明品を紙の填料として使

原紙(坪量 68 g/m² のコート原紙)を使用し、コーティングロートで 15 g/m² の片面塗工を行った。これを直ちに熱風乾燥機に入れ、120℃で 2 分間キュアリングを行った後に 20℃、65%RH の高温恒湿槽中で 12 時間コンデショニングを行い、スーパーカレンダーをかけて塗工紙を得た。

スーパーカレンダー処理条件

線 圧: 70 kg/cm²

温 度: 60℃

通紙回数: 3 回

カレンダー速度: 8 m/min

(ハ) 塗工物性測定条件

塗工量: 10×10 (cm) の塗工紙の重量を化学天秤で秤量し、原紙の秤量を差し引いて測定、10 枚の試験片の平均値。

白紙白色度: JIS-P-8123 10 枚の試験片の測定値の平均値。

白紙光沢度: JIS-P-8142 10 枚の試験片の

用すれば、優れた白色度、不透明度、紙 S 値、顔料 S 値が得られることがわかる。

応用例 2

次に、実施例 1 で得られたアラゴナイトを塗工用顔料としてのテストを実施した。同時に、比較のために従来から塗工用顔料として広く使用されている一辺約 0.5 μm の立方体炭酸カルシウムを用いて同時にテストした。塗工試験結果(片面塗工物性)を第 4 表に示した。

尚、カラー処方、塗工方法及び塗工物性測定条件は下記の通りとした。

(イ) カラー処方

試料スラリー : 100 重量部

Latex JSR 0692 : 13 重量部

Starch MS 4600 : 7 重量部

固形分濃度 : 55 重量%

ステンレス容器に試料スラリー、ラテックス、スターチと水を投入しラボディスペーで、分散を行いカラーを調整した。

(ロ) 塗工方法

測定値の平均値。

印刷光沢度: JIS-P-8142 10 枚の試験片の測定値の平均値。

周速 1m/sec、1 回転展色、インキ供給量 0.4 mL。

(使用インキ: 東洋インキ製 TK ブライト G 墨-ロ)

RI・Dry・Pick: 5 点法で評価、10 枚の試験片の測定値の平均値。

周速 3m/sec、15 回転展色、インキ供給量 0.35 mL。

(使用インキ: 大日本インキ製タックグレード TV=14 墨)

RI・Ink・Set: 目視評価し Set 完了の時間 (min) で表示。

周速 1m/sec、1 回転展色、インキ供給量 0.3 mL。

(使用インキ: 東洋インキ製 TK ブライト G 紅-ロ)

RI・Wet 着肉: 印刷白色度を測定、白色度

低下率で表示。

同速3m/sec、1回転展色、温
し水2.5 ml繰り込み、イン
キ供給量0.6 ml。

(使用インキ：東洋インキ製
TKブライトC紅-ロ)

K & K 濃度：印刷白色度を測定、白色度低
下率で表示。

K & K ink 2min値

墨濃度：印刷白色度を測定、白色度低下率
で表示。

亜麻仁油黒色INK 40sec 値

測定機器

恒温恒湿槽：FR-100タバイ製作所

スーパーカレンダー：熊谷理工機

RI・II型テスター：機明製作所

グロスメーター：村上色彩技研 GM-3M

ハンター式比色度計：No.441 TSS 型機東洋精機

B型粘度計：東京計器

第 4 表

サンプル名 試験項目	実施例1	立方体 (0.15 μ)
塗工量 (g / m ²)	15.5	15.6
白紙白色度 (%)	92.1	90.9
白紙光沢度 (%)	65.4	64.5
印刷光沢度 (%)	99.1	89.7
INK・Set (sec)	80	60
Wet 着肉性 (%)	57.0	58.1
Dry Pick (5点法)	5	2
Wet Pick (5点法)	4	2
K & K 濃度 (%)	28.1	27.8
墨濃度 (%)	60.3	61.5

第4表の結果から、本発明品は塗工用顔料とし
ても優れた効果があることが理解される。

特許出願人 丸尾カルシウム株式会社

代理人 弁理士 伊 丹 健 次



PAT-NO: JP401261225A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01261225 A
TITLE: PRODUCTION OF CALCIUM
CARBONATE OF ARAGONITE
CRYSTAL FORM
PUBN-DATE: October 18, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHIBATA, HIROSHI	
FUJIWARA, TOSHIO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MARUO CALCIUM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP63089705
APPL-DATE: April 12, 1988

INT-CL (IPC): C01F011/18

US-CL-CURRENT: 423/165 , 423/430

ABSTRACT:

PURPOSE: To efficiently produce calcium carbonate of aragonite crystal form industrially, by slaking CaO with H₂O to form water slurry of Ca(OH)₂ and carbonating the slurry under a specific condition.

CONSTITUTION: Lime stone is calcined to form CaO , which is slaked with H_2O having the molar ratio to CaO of ≤ 15 in case of $\leq 70^\circ\text{C}$ water temperature and with water in any amount in case of $> 70^\circ\text{C}$ water temperature to give water slurry of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Then the water slurry is adjusted to 5–40wt.% concentration and $5\text{--}65^\circ\text{C}$ temperature and carbonated with a CO_2 gas in an amount of 4l/min/kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (calculated as 100% CO_2 gas) to give the aimed calcium carbonate. The aragonite excellently exhibits its characteristics in the field especially of paper manufacturing and plastics. In paper manufacturing field, since aragonite has more excellent dispersibility than calcite, aragonite exhibits excellent opacifying power when used as a loading material or pigment of coating color.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio